

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/32964 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 2/04, (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 220/06, 220/56 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12031

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Oktober 2001 (17.10.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität: 100 51 940.7 19. Oktober 2000 (19.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDE, Wilfried [DE/DE]; Am Wurmberg 16, 67251 Freinsheim (DE). WICKEL, Stefan [DE/DE]; Rottwegshohl 5, 67281 Bissersheim (DE). DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Haydn-Str.7, 67165 Waldsee (DE). STÜVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, 65812 Bad Soden (DE).

(54) Title: CROSS-LINKED, WATER-SWELLABLE POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERNETZTES, WASSERQUELLBARES POLYMERISAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a cross-linked, water-swellable polymer that contains polymerized into it moieties of a) water-soluble, monoethylenically unsaturated monomers, and b) 0.001 to 5 mole % based on the monomers a) of a cross-linking combination, b1) a first cross-linking agent with at least two (meth)acrylic ester moieties in the molecule and b2) a second cross-linking agent with at least two (meth)allyloxy moieties in the molecule, the molar ratio of b1) to b2) ranging from 0.7:1 to 10:1. The polymer according to the invention has a balanced property profile as regards absorptivity, gel strength, absorption speed and extractable components and can be advantageously produced by a continuous method.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, enthaltend einpolymerisierte Einheiten von a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination, b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxyeinheiten im Molekül, wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt. Das Polymerisat weist ein ausgewogenes Eingeschäftsprofil hinsichtlich Absorptionsvermögen, Gelfestigkeit, Aufnahmegeschwindigkeit und extrahierbaren Anteilen auf und lässt sich vorteilhaft in einem kontinuierlichen Verfahren herstellen.

WO 02/32964 A2

Vernetztes, wasserquellbares Polymerisat und Verfahren zu seiner Herstellung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

10 Vernetzte, wasserquellbare Polymerisate, die auch als Hydrogele oder als Superabsorber bezeichnet werden, können ein Vielfaches ihres Eigengewichts an wässrigen Flüssigkeiten absorbieren. Sie werden in großem Umfang in Hygieneartikeln, wie Windeln, Damenbinden und dergleichen eingesetzt. Sie enthalten einpolymerisierte Einheiten wasserlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Carbonsäuren, Amide und dergleichen. Durch Einbau von Vernetzungsstellen im Polymerisat werden wasserunlösliche Polymerisate erhalten. Der Vernetzungsgrad bestimmt nicht nur die Wasserlöslichkeit der Polymerisate, sondern auch deren Absorptions-
15 kapazität und Gelstärke. Gele mit geringer Gelfestigkeit sind nachteilig, da sie unter einem angewandten Druck, z. B. Körperdruck, deformiert werden, wodurch die Porenstruktur des Polymerisats kollabiert und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird. Eine erhöhte Gelfestigkeit lässt sich durch eine höhere
20 Vernetzungsdichte erreichen, wodurch allerdings die Absorptionskapazität des Polymerisats verringert wird.
25

Ein weiteres Kriterium wasserquellbarer Polymere ist ihr extrahierbarer Anteil. Beim Kontakt der wasserquellbaren Polymerisate mit Körperflüssigkeiten werden die extrahierbaren Anteile ausgewaschen, was die Absorptionskapazität verschlechtert. Eine weitere unerwünschte Eigenschaft wasserquellbarer Polymere ist das sogenannte Gel-Blocking. Es tritt auf, wenn Flüssigkeit die Oberfläche der absorbierenden Polymerisatteilchen benetzt und die äußere Hülle anquillt. Dadurch wird eine Sperrsicht ausgebildet, die eine Diffusion von Flüssigkeit ins Partikelinnere erschwert.
30
35

Es besteht ein Bedürfnis nach wasserquellbaren Polymerisaten, die eine ausgewogene Balance von hohem Absorptionsvermögen, hoher Gelfestigkeit, hoher Aufnahmegergeschwindigkeit (d. h. Abwesenheit von Gel-Blocking) und geringen extrahierbaren Anteilen aufweisen.
40

Die DE-A 196 46 484 beschreibt flüssigkeitsabsorbierende Polymere, die unter Verwendung einer Vernetzer/Monomerkombination aus drei Komponenten herstellbar sind, wobei es sich bei der ersten Komponente um eine Verbindung mit einer (Meth)allyl- und einer (Meth)acrylsäureesterfunktion, bei der zweiten Komponente um Mono(meth)acrylsäureester oder Mono(meth)allylalkoholether von Polyalkylenglykolen und bei der dritten Komponente um Ester ungesättigter Säuren mit Polyolen oder Di- bzw. Triallylamin oder Bisacrylamide handelt.

Die WO 90/15830 offenbart ein wasserquellbares Hydrokolloidpolymer, das 0,005 bis 0,10 Mol-% eines einpolymerisierten Vernetzergemischs enthält, das einen Bis- oder Trisacryloyl-haltigen ersten Vernetzer und einen unter Bisallylethern, -amiden, -aminen und Triallylamin ausgewählten zweiten Vernetzer im molaren Verhältnis von 1:1,5 bis 1:15 umfasst.

Wasserquellbare Polymerisate können in wirtschaftlicher Weise in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. So lehrt die EP-A-223 063 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten in einem einwelligen zylindrischen Mischer, dessen Mischsegmente eine Förderung der Stoffe vom Anfang zum Ende des zylindrischen Mischers bewirken.

Die DE 199 55 861.2 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von vernetzten feinteiligen gelförmigen Polymerisaten, bei dem eine wässrige Lösung wasserlöslicher monoethylenisch ungesättigter Monomere und Vernetzer einem Mischkneter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zugeführt wird, wobei Knet- und Transportelemente auf den Wellen des Mischers einen Transport der zugegebenen Stoffe vom Aufgabeende zum distalen Ende des Mischers bewirken. Die entstehende Reaktionswärme wird zum Teil durch Verdampfung von Wasser, durch Produktaustrag und über Kühlung der Reaktorwände abgeführt.

Bei der Herstellung der wasserquellbaren Polymerisate in einem Mischkneter wird die polymerisierende Masse Scherkräften ausgesetzt, die eine Zerteilung der Masse unter Erhalt eines feinteiligen Polymerisats bewirken. Durch das Zerteilen werden in der polymerisierenden Masse neue Oberflächen geschaffen, die eine Wasserverdampfung und eine damit verbundene Abfuhr der Reaktionswärme gestatten. Es hat sich gezeigt, dass das Zerteilungsverhalten der polymerisierenden Masse stark von der Zusammensetzung des Monomerengemischs abhängt. Während bei einer ungünstigen Zusammensetzung im Verlauf der Polymerisation klumpige oder zähelastische Massen angetroffen werden, führt eine günstige Zusammensetzung

3

zung zu Massen, die zu einem gleichmäßigen feinteiligen Granulat zerbröckeln.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, vernetzte, 5 wasserquellbare Polymerisate mit einem ausgewogenen Eigenschaftsprofil hinsichtlich Absorptionsvermögen, Gelfestigkeit, Aufnahmgeschwindigkeit und extrahierbaren Anteilen anzugeben, die sich außerdem vorteilhaft in einem kontinuierlichen Verfahren herstellen lassen.

10 Es wurde nun gefunden, dass unter Verwendung einer Kombination bestimmter Vernetzer in einem bestimmten Mengenverhältnis diese Aufgaben gelöst werden.

15 Die Erfindung betrifft ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, das einpolymerisierte Einheiten von

a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

20 b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination

b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und

25 b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)-allyloxyeinheiten im Molekül,

wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 30 0,7:1 bis 10:1 liegt, enthält.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur vorzugsweise kontinuierlichen Herstellung von vernetzten, wasserquellbaren Polymerisaten, bei dem man eine wässrige Lösung von

35 a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und b) 0,01 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination,

40 b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und

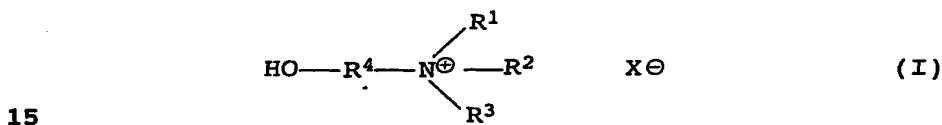
45 b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)-allyloxyeinheiten im Molekül,

4

wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt,

mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 80 Gew.-% einer radikalischen initiierten Polymerisation unter fortwährendem Eintrag von Scherenergie unterwirft.

Wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe a) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Carbonsäuren, deren Amide und Ester mit Aminoalkoholen der Formel I



15

in der R⁴ C₂- bis C₅-Alkylen und R¹, R², R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, oder Propyl bedeuten. Bei diesen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Acrylsäure, 20 Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren, Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, 25 Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat und Dimethylaminoneopentylmethacrylat. Die basischen Acrylate und Methacrylate werden in Form der 30 Salze mit starken Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder in quaternisierter Form eingesetzt. Das Anion X⁻ für die Verbindungen der Formel (I) ist der Säurerest der Mineralsäuren bzw. der Carbonsäuren oder Methosulfat, Ethosulfat oder Halogenid aus einem Quaternisierungsmittel.

35

Weitere wasserlösliche Monomere der Gruppe a) sind N-Vinylpyrrolidon, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und/oder Alkali- bzw. Ammoniumsalze der Vinylsulfonsäure. Die anderen Säuren können ebenfalls entweder in nicht neutralisierter Form oder 40 in partiell bzw. bis zu 100 % neutralisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Als wasserlösliche Monomere der Gruppe a) eignen sich auch N-Vinylimidazoliumverbindungen, wie Salze oder Quaternisierungsprodukte von N-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 45 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder

5

1-Vinyl-2-n-propylimidazolin, die ebenfalls in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Weiterhin kommen weitere monoethylenisch ungesättigte Sulfon-
5 oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die
10 Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure sowie die Alkali- oder Ammoniumsalze dieser Säuren, Acrylamid
15 und/oder Methacrylamid, des Weiteren Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z. B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure. Diese Monomere können in jedem beliebigen
20 Verhältnis miteinander copolymerisiert werden.

Die Polymerisation der Monomere der Gruppe a) erfolgt in Gegenwart einer Vernetzerkombination b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestereinheiten im Molekül und b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxyeinheiten im Molekül, wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1, vorzugsweise 1:1 bis 7:1, insbesondere 3:2 bis 5:1, liegt. Die Gesamtmenge an Vernetzer beträgt 0,001 bis 5 Mol-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Mol-% bezogen auf die Monomere a).

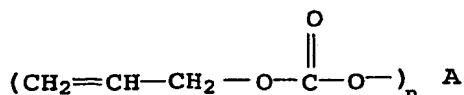
Geeignete Vernetzer b1) sind in der Regel (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können.
35 Geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere C₂-C₁₀-Alkanpolyole mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbitol. Bevorzugte Vernetzer b1) sind Polyethylenglycoldiacrylat und Polyethylenglycoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen (die als
40 ethoxyliertes Ethylenglykol aufgefasst werden können) eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten. Weitere verwendbare Vernetzer b1) sind Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat
45 oder Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymersaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

6

Als Vernetzer b2) kommen insbesondere Diallylcarbonat, Allylcarbonate oder Allylether mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können, und Allylester mehrwertiger Carbonsäuren 5 in Betracht.

Allylcarbonate mehrwertiger Alkohole entsprechen der allgemeinen Formel

10



worin

A für den Rest eines mehrwertigen Alkohols steht, der mit bis zu 15 100, meist bis zu 50, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein kann; und n für die Wertigkeit des Alkohols, z. B. für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, steht. Ein besonders bevorzugtes Beispiel einer derartigen Verbindung ist Ethylenglykoldi(allylcarbonat). Weiter eignen sich besonders Polyethylenglykoldi(allylcarbonate), die sich von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten.

Als bevorzugte Beispiele für Allylether lassen sich aufführen:

25 Polyethylenglykoldiallylether, die sich von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 200 bis 2000 ableiten; Pentaerythrittriallylether oder Trimethylolpropandiallylether. Weiterhin geeignet sind Umsetzungsprodukte von Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykolglycidylether mit 2 Mol Allylalkohol und/oder Pentaerythritoltriallylether.

Ein geeignetes Allylester einer mehrwertigen Carbonsäure ist z. B. Diallylphthalat.

35 Die Copolymerisation der Monomere der Gruppen a) und b) kann - sofern eine Änderung der Eigenschaften der Copolymerivate gewünscht wird - in Gegenwart weiterer Monomere c) durchgeführt werden. Als Monomere der Gruppe c) kommen beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 40 Hydroxypropylmethacrylat, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in Betracht. Außerdem eignen sich Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden einwertigen Alkoholen, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat, 45 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, Fumarsäurediethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuredibutylester, Vinylacetat

und Vinylpropionat. Sofern die Monomere der Gruppe c) zur Modifizierung der wasserlöslichen Polymerisate verwendet werden, setzt man bis zu 20, z. B. 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-% bezogen auf die Monomere a) ein.

5

Die wasserunlöslichen Monomere können, falls sie bei der Copolymerisation mit eingesetzt werden, mit Hilfe von Emulgatoren in der wässrigen Lösung fein verteilt werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte Nonylphenole, ethoxyliertes Rinusöl, Alkylsulfate, Sorbitanfettsäureester und Alkylsulfonate. 10 Die Emulgatoren werden in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Monomere a) eingesetzt.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart der üblichen 15 Polymerisationsregler erfolgen. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise Thioverbindungen, wie Thioglykolsäure, Mercaptoalkohole, z. B. 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol und Mercaptobutanol, Dodecylmercaptan, Ameisensäure, Ammoniak und Amine, z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triethylamin, 20 Morpholin und Piperidin.

Die Monomere a), b) und gegebenenfalls c) werden im Allgemeinen in 20 bis 80, vorzugsweise 20 bis 50, insbesondere 30 bis 45 gew.-%iger wässriger Lösung in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren miteinander copolymerisiert. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt 25 ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyllethylketonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohexanoat, tert-Butylperisobutyrat, tert-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylpermaleat, tert-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-(4-tert-butylycyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristilperoxydicarbonat, Diacetylperoxydicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclodhexylsulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert-Amylperneodecanoat. Weitere geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopro-

pan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidindihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. 10 Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie 15 Eisen(II)-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumpyrosulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 1×10^{-5} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysators. Anstelle der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators kann man auch einen oder mehrere 20 wasserlösliche Azostarter verwenden.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Redoxsystem, 25 bestehend aus Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat und Ascorbinsäure eingesetzt. In einer üblichen Ausführungsform werden diese Komponenten in den Konzentrationen 1×10^{-2} Mol-% Wasserstoffperoxid, 0,084 Mol-% Natriumperoxodisulfat und $2,5 \times 10^{-3}$ Mol-% Ascorbinsäure bezogen auf die Monomere eingesetzt.

30 Das Polymerisat wird erhalten, indem man die Polymerisation der obigen Monomere initiiert und die polymerisierende Masse Scherkräften aussetzt. Zum Ausüben von Scherkräften auf die polymerisierende Masse sind Trogkneter oder vorzugsweise kontinuierlich 35 arbeitende Mischkneter geeignet. Die Mischkneter weisen eine oder vorzugsweise wenigstens zwei achsparallel rotierende Wellen auf, auf denen sich Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung der am Aufgabende des Mischkneters zugeführten Stoffe in axialer Richtung zur Auswurföffnung am distalen Ende bewirken.

40 Im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Mischkneter sind von der Fa. List erhältlich und beispielsweise in der CH-A-664 704, EP-A-517 068, WO 97/12666, DE-A-21 23 956, EP-A-603 525, DE-A-195 36 944 und DE-A-4 118 884 beschrieben.

Solche Kneter mit zwei Wellen erzielen durch die Anordnung der Knet- und Transportelemente eine hohe Selbstreinigung, die für eine kontinuierliche Polymerisation eine wichtige Anforderung ist. Vorzugsweise rotieren die beiden Wellen gegenläufig zueinander. Auf der Rührwelle sind die Scheibensegmente propellerartig angeordnet. Als Knet- und Transportelemente sind z. B. wandgängige Mischbarren sowie L- oder U-förmig ausgeformte Aufsätze geeignet.

10 Der Mischkneter kann nach Bedarf beheizt oder gekühlt werden. Die Monomerlösung wird darin im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 140 °C und unter Normaldruck polymerisiert. Bevorzugt beträgt die Temperatur 20 bis 120 °C und insbesondere 40 bis 120 °C. Die maximale Temperatur beträgt bei einer bevorzugten 15 Verfahrensvariante mindestens 70 °C, besonders bevorzugt mindestens 80 °C und insbesondere mindestens 90 °C, die Abgastemperatur mindestens 60 °C, besonders bevorzugt mindestens 80 °C und insbesondere mindestens 90 °C und die Produkttemperatur beim Austrag aus dem Reaktor mindestens 60 °C, besonders bevorzugt mindestens 20 75 °C und insbesondere mindestens 85 °C.

Die bei der Polymerisation entstehende Reaktionswärme wird durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch, durch Produktaustrag und gegebenenfalls Kühlung der Reaktorwände abgeführt, wobei der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser vorzugsweise wenigstens 5 % und der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag vorzugsweise wenigstens 25 % der Reaktionswärme beträgt.

30 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch mindestens 30 %, bevorzugt mindestens 40 % der Reaktionswärme beträgt.

35 Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Reaktionswärme zu insgesamt mindestens 50 %, besonders bevorzugt zu mindestens 70 % und insbesondere zu mindestens 90 % durch Produktaustrag und Wasserverdampfung abgeführt wird.

40 Der Einsatz einer definierten Vernetzerkombination gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren gestattet sogar, ganz auf die Mantelkühlung zu verzichten. Nach dieser bevorzugten Verfahrensvariante findet keine Wärmeabfuhr über die Kühlung der Reaktorwände statt.

45 Während die Monomerlösung unmittelbar zu Beginn der Polymerisation in flüssiger Form vorliegt, geht die Konsistenz der Reaktionsmischung über einen hochviskosen Zustand in ein krümeliges Gel

10

über. Bei der Polymerisation entsteht ein Gel, das unter Einwirkung der Scherkräfte zu einem feinteiligen krümeligen Gel zer-
teilt wird. Bei Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden
Mischkneters wird das Gel durch die Förderwirkung des Mischers am
5 Ende des Mischers ausgetragen. Bei Verwendung eines Trogkneters
wird der Kneter abgestellt und entleert, sobald das Gel die ge-
wünschte Konsistenz erreicht hat.

Die wässrige Monomerlösung kann den Initiator gelöst oder disper-
10 giert enthalten. Die Initiatoren können bei Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden Mischkneters auch getrennt von der Mono-
merlösung dem Mischkneter zugeführt werden.

Die Monomerlösung wird vor der Polymerisation zweckmäßigerweise
15 von Restsauerstoff befreit. Dies geschieht mittels Inertgas, wel-
ches im Gleichstrom, Gegenstrom oder dazwischenliegenden Ein-
trittswinkeln eingeleitet werden kann. Eine gute Durchmischung
kann beispielsweise mit Düsen, statischen oder dynamischen Mi-
schern oder Blasensäulen erzielt werden.

20 Bei Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden Mischkneters wird
die Monomerlösung mit einem Inertgasstrom durch den Reaktor ge-
führt. Bevorzugt beträgt der Massendurchsatz an Monomerlösung
mindestens 1000, besonders bevorzugt mindestens 2000 und insbe-
25 sondere mindestens 3000 kg/hm³ (Reaktorvolumen) und der Inertgas-
strom mindestens 100 l/hm³ (Reaktorvolumen).

Als Inertgase können unabhängig voneinander Stickstoff, ein Edel-
gas wie Argon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefelhexafluorid
30 oder Mischungen dieser Gase verwendet werden. Dabei ist es mög-
lich, das Inertgas ganz oder teilweise durch eine chemische Reak-
tion im Mischkneter zu erzeugen. Bevorzugt wird Stickstoff als
Inertgas eingesetzt.

35 Das Reaktorvolumen kann je nach gewünschtem Umsatz variieren.
Vorzugsweise beträgt das Reaktorvolumen mindestens 0,1 m³, beson-
ders bevorzugt 0,2 bis 20 m³ und insbesondere 0,2 bis 12 m³.

Das bei der Polymerisation anfallende Gel hat einen Wassergehalt
40 von 0 bis 80 Gew.-% bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%. Dieser relativ
geringe Feuchtigkeitsgehalt bei bereits rieselfähigem Gel, das
nicht verklumpt, senkt die anschließend zur Trocknung aufzubrin-
gende Energie.

45 Das Herstellverfahren zeichnet sich durch geringe Verweilzeiten
im Reaktor und damit durch eine gute Raum/Zeit-Ausbeute aus. So
werden selbst bei Verweilzeiten unter 30 Minuten bei einem Reak-

11

torvolumen von 300 l feinteilige gelförmige Polymerisate mit einem sehr geringen Restmonomergehalt gefunden. Dies erspart die sonst aufwendigen Abtrennverfahren und erhöht die Ausbeute. Besonders bevorzugt werden Verfahrensvarianten mit einem hohen Massendurchsatz, der Verweilzeiten unter 20 Minuten und sogar unter 10 Minuten ermöglicht.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 120 °C, vorzugsweise 70 bis 100 °C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden. Das 10 den Reaktor verlassende Polymergel wird im Anschluss in einem Verweilbehälter bei Temperaturen von 50 bis 120 °C, vorzugsweise 80 bis 100 °C gelagert. Die Verweilzeit beträgt in der Regel 0 bis 3 Stunden, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten. Der Behälter kann ein 15 nach oben offener Behälter sein; möglich ist jedoch auch ein verschlossener Behälter, an dem ein leichtes Vakuum angelegt wird.

Der Trocknungsschritt kann nach allen bekannten Verfahrensweisen erfolgen, z. B. in einer Wirbelschicht, auf einem Umluftpertrocknungsband, Vakuumtrocknungsband oder mit Hilfe einer Mikrowellentrocknung, oder bevorzugt unter verminderterem Druck in einem einwelligen Kneter unter intensivem Durchkneten des Polymergels. Dieser Trocknungsschritt wird vorzugsweise in einem ein- oder mehrwelligen Kneter bei einem Druck von 5 bis 300 mbar, vorzugsweise 25 20 bis 70 mbar und Temperaturen von 30 bis 170 °C durchgeführt.

Die erhaltenen Polymerisate können zweckmäßigerweise oberflächen- 30 nachvernetzt werden. Die Oberflächennachvernetzung kann in an sich bekannter Weise mit getrockneten, gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikeln durchgeführt werden.

Hierzu werden Verbindungen, die mit den funktionellen Gruppen der Polymerisate unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in 35 Form einer wässrigen Lösung auf die Oberfläche der Polymerisatpartikel aufgebracht. Die wässrige Lösung kann neben Wasser wasermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Aceton.

40

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether 45 von Polyalkylenglykolen,

12

- Alkoxsilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- 10 - Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 bis 10000, Di- und Polyglycerin, Pentraerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylenkarbonat oder Propylenkarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- 20 - Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(n-methylolmethacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- 25 - Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanatgruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglycoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

Das Aufbringen der Vernetzerlösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugimix. Nach Aufsprühen der Vernetzerlösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 bis 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Mi-

13

nuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen 5 eines vorgewärmten Trägergases.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Vernetzerkombination führt zu wasserquellbaren Polymerisaten mit einer Kombination hochwertiger Hydrogeleigenschaften, wie hohem Absorptionsvermögen auch unter 10 Druckbelastung sowie niedrigen extrahierbaren Anteilen. Durch die Einwirkung von Scherkräften bei der Polymerisation im erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymerisatpartikel erhalten, die eine vorteilhafte Morphologie aufweisen. Die Polymerisatpartikel fallen als feinflockiges Produkt an, das deutlich verbesserte Trocknungseigenschaften aufweist. Wie durch die folgenden Vergleichsbeispiele und Beispiele gezeigt wird, zerfällt das polymerisierende Gel durch die Einwirkung der Scherkräfte ohne weitere äußere Krafteinwirkung im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einem feinteiligen Pulver. Nicht erfindungsgemäß Vernetzer 15 und Vernetzerkombinationen führen zu bröckeligen, zähelastischen oder schleimigen Produkten. Durch das Zerfallen der polymerisierenden Masse werden neue Oberflächen generiert. Dadurch steigt der Beitrag der Kühlung durch Wasserverdampfung an der Abfuhr der Polymerisationswärme. Dies führt zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens. Neben der Vereinfachung des Herstellungsverfahrens werden sowohl die Trocknung als 20 25 auch die anschließende Mahlung erleichtert.

Vermutlich beruht die Wirkungsweise der erfindungsgemäß eingesetzten Vernetzerkombination auf der unterschiedlichen Reaktivität der beiden eingesetzten Vernetzertypen. Der Vernetzer b1) weist acrylische Unsättigung auf, während der zweite Vernetzer allylische Unsättigung aufweist. Die Reaktivität der ersten ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt als die der letzteren. Vermutlich reagieren die acrylischen Vernetzer in der frühen Phase der Polymerisation rasch und in statistischer Verteilung mit den übrigen Monomeren, wobei hochvernetzte Polymerisatinseln entstehen. Aufgrund der geringeren Reaktivität der allylischen Vernetzer steht auch im weiteren Verlauf der Polymerisation genug Vernetzer zur Verfügung, um die hochvernetzten Inseln über ein weitmaschiges Gefüge zu vernetzen bzw. Bindungsbrüche, die durch die Einwirkung der Scherkräfte im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren verursacht werden, "auszuheilen".

14

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher veranschaulicht. Es wurden folgende Testmethoden angewandt:

5 Zentrifugenretentionskapazität (CRC Centrifuge Retention Capacity)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden $0,200 \pm 0,0050$ g getrocknetes Hydrogel (Kornfraktion 106 - 850 μm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuss von 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalzlösung/1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 g zentrifugiert. Die Bestimmung der vom Hydrogel festgehaltenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load) 0,7 psi
20 (4826,5 Pa)

Die Messzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi ist ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 μm besitzt. Zu der Messzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Messzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als W_0 notiert. Dann werden $0,900 \pm 0,005$ g Hydrogel-formendes Polymer (Korngrößenverteilung 150 - 800 μm) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Plexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne dass die Oberfläche der Filterplatte benetzt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße $< 20 \mu\text{m}$ (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische Platte gelegt. Der Hydrogel-formendes Polymer ent-

15

haltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollene Hydrogel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert.

Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

10

$$AUL \text{ 0,7 psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

Herstellung von Polymerisaten

15 Eine 40 gew.-%ige Monomerlösung, bestehend aus Acrylsäure und Natriumacrylat mit einem Neutralisationsgrad der Acrylsäure von 77 Mol-% wurde verwendet (Spezifikation der Acrylsäure: mindestens 99,5 Gew.-% Acrylsäure, maximal 0,1 Gew.-% Wasser, maximal 500 ppm Diacrylsäure, 180 - 200 ppm Monomethylhydrochinonether, 20 < 2000 ppm Essigsäure, < 600 ppm Propionsäure). Nach der Neutralisation wurde die Mischung maximal 6 Stunden gelagert, bevor sie zur Polymerisation eingesetzt wurde. Zur Initiierung wurde folgendes System verwendet:

25 0,005 Gew.-% Wasserstoffperoxid und
0,006 Gew.-% Ascorbinsäure und
0,28 Gew.-% Natriumperoxodisulfat,

30 wobei alle Mengenangaben auf die in der Reaktionslösung vorhandenen Monomere, ausgedrückt als Acrylsäure, bezogen sind. Es wurden die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen an Vernetzer eingesetzt (Gew.-%, bezogen auf Acrylsäure). Die Vernetzer wurden zusammen mit der wässrigen Monomerlösung gemischt und diese Lösung durch Einleiten von Stickstoff inertisiert.

35

Die einzelnen Komponenten dieser Reaktionslösung (verdünnte wässrige Lösungen von Wasserstoffperoxid, Ascorbinsäure, Natriumperoxodisulfat und die Monomer/Vernetzerlösung) wurden getrennt in einen Knetreaktor (List ORP 250-Contikneter, Fa. List, Arisdorf, 40 Schweiz) eindosiert und dort während des Einlaufens im Reaktor gemischt, wobei die Polymerisation schon während des Mischens zügig startete.

45 Es wurden 600 kg/h Reaktionslösung eingebracht, und das im Kneter durch Polymerisation erzeugte Gel wurde kontinuierlich ausgetragen. Die Temperatur des Kühlwassers im Reaktormantel wurde auf 90 °C geregelt. Während der Polymerisation wurden 14 m³/h Stick-

16

stoff als Inertgas durch den Kneter geführt. Das Reaktionsvolumen betrug 300 l.

Das ausgetragene Gel wurde getrocknet, gemahlen und durch Sieben 5 eine Korngrößenfraktion von 100 - 800 µm erhalten. Die Zentrifugenretentionskapazität und die extrahierbaren Anteile sind in der Tabelle angegeben.

Oberflächennachvernetzung:

10

20 g Polymer (Korngrößenfraktion 100 - 800 µm) wurden in einem Labormischer (Waring-Mischer) mit Mischaufsatz und abgestumpften Mischblättern vorgelegt. Bei eingeschaltetem Mischer und niedriger Umdrehungszahl wurden 1 g Nachvernetzungslösung (12 mg Ethylenglykoldiglycidylether in einer Mischung aus 33 Gew.-% 1,2-Propanoglykol und 67 Gew.-% Wasser) zudosiert. Das feuchte Polymerpulver wurde danach dem Mischer entnommen und in einer Petrischale bei 150 °C 60 Minuten lang im Umlaufschrank getrocknet.

Nach Absieben der Grobfraktion (800 µm) wurde das erhaltene Produkt untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

25

30

35

40

45

Tabelle

	Vernetzer 1	Vernetzer 2	Gelkonsi- stenz	Grundpolymer		Nachvernetztes Polymer		
				CRC	Ext. 16h	pH	CRC	AUL 0,5 psi
Vgl.- bsp.1 0,50%	PEGDA-400 keiner		bröckelig, gelblich	33,5	9,4%	6,07	31,1	28,3
Vgl.- bsp.2 0,50%	Tetraallyloxyethan keiner		sehr klum- pig	44,4	34,4%			
Bsp.1 0,40%	PEGDA-400 P-30, 0,10%		flockig, weiß	26,8	4,0%	5,87	24,9	25,3
Bsp.2 0,40%	PEGDA-400 AC, 0,10%		flockig, weiß	30,7	6,6%	6,05	27,7	27,4
Bsp.3 0,40%	PEGDA-400 PEG-AA-400 0,10%		flockig, weiß	32,9	8,8%	6,04	28,2	28,2

PEGDA-400 = Polyethylenglykoldiacrylat 400

PEG-AA-400 = Polyethylenglykoldiallylether 400

P-30 = Pentaerythritoltriallylether

AC = Diethylenglykolbis(allylcarbonat)

Patentansprüche

1. Vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, enthaltend einpolymerisierte Einheiten von
 - 5 a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
 - 10 b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination
 - 15 b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylester-Einheiten im Molekül und
 - b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxy-Einheiten im Molekül,
 - 20 wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, wobei die Monomere a) unter Acrylsäure, Methacrylsäure, den Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren, Acrylamid und/oder Methacrylamid ausgewählt sind.
 - 25 3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, wobei der erste Vernetzer unter (Meth)acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können, ausgewählt ist.
 - 30 4. Polymerisat nach Anspruch 3, wobei der mehrwertige Alkohol unter Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und/oder Sorbitol ausgewählt ist.
 - 35 5. Polymerisat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der zweite Vernetzer unter Diallylcarbonat, Allylcarbonaten und Allylethern mehrwertiger Alkohole, die mit bis zu 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten alkoxyliert sein können, und Allylestern mehrwertiger Carbonsäuren ausgewählt ist.

19

6. Verfahren zur Herstellung von vernetzten, wasserquellbaren Polymerisaten, bei dem man eine wässrige Lösung von

5 a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

10 b) 0,01 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination,

15 b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylesterseinheiten im Molekül und

20 b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxyeinheiten im Molekül,

15 wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt,

20 mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 80 Gew.-% einer radikalischen initiierten Polymerisation unter fortwährendem Eintrag von Scherenergie unterwirft.

25 7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem man die wässrige Lösung zusammen mit einem Initiator und gegebenenfalls einem Inertgas kontinuierlich einem Mischkneter mit mindestens zwei achsparallel rotierenden Wellen zuführt, auf denen sich Knet- und Transportelemente befinden, die eine Förderung in axialer Richtung bewirken.

30 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die bei der Polymerisation entstehende Reaktionswärme durch Verdampfung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch, durch Produktaustrag und gegebenenfalls Kühlung abgeführt wird, wobei der Anteil der Wärmeabfuhr durch Verdampfung von Wasser wenigstens 5 % und der Anteil der Wärmeabfuhr durch Produktaustrag wenigstens 35 25 % der Reaktionswärme beträgt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/032964 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 2/04, 220/06, 220/56, 8/00, B01J 19/20

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12031

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Oktober 2001 (17.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
100 51 940.7 19. Oktober 2000 (19.10.2000) DE

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 28. November 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDE, Wilfried [DE/DE]; Am Wurmberg 16, 67251 Freinsheim (DE). WICKEL, Stefan [DE/DE]; Rottwegshohl 5, 67281 Bissersheim (DE). DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Haydn-Str.7, 67165 Waldsee (DE). STÜVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, 65812 Bad Soden (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: CROSS-LINKED, WATER-SWELLABLE POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: VERNETZTES, WASSERQUELLBARES POLYMERISAT UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

WO 02/032964 A3
(57) Abstract: The invention relates to a cross-linked, water-swellable polymer that contains polymerized into it moieties of a) water-soluble, monoethylenically unsaturated monomers, and b) 0.001 to 5 mole % based on the monomers a) of a cross-linking combination, b1) a first cross-linking agent with at least two (meth)acrylic ester moieties in the molecule and b2) a second cross-linking agent with at least two (meth)allyloxy moieties in the molecule, the molar ratio of b1) to b2) ranging from 0.7:1 to 10:1. The polymer according to the invention has a balanced property profile as regards absorptivity, gel strength, absorption speed and extractable components and can be advantageously produced by a continuous method.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein vernetztes, wasserquellbares Polymerisat, enthaltend einpolymerisierte Einheiten von a) wasserlöslichen, monoethylenisch ungesättigten Monomeren und b) 0,001 bis 5 Mol-% bezogen auf die Monomere a) einer Vernetzerkombination, b1) eines ersten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)acrylestergruppen im Molekül und b2) eines zweiten Vernetzers mit wenigstens zwei (Meth)allyloxygruppen im Molekül, wobei das molare Verhältnis von b1) zu b2) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1 liegt. Das Polymerisat weist ein ausgewogenes Eingeschäftsprofil hinsichtlich Absorptionsvermögen, Gelfestigkeit, Aufnahmgeschwindigkeit und extrahierbaren Anteilen auf und lässt sich vorteilhaft in einem kontinuierlichen Verfahren herstellen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/04 C08F220/06 C08F220/56 C08F8/00 B01J19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 15830 A (WEYERHAEUSER CO) 27 December 1990 (1990-12-27) cited in the application page 21, line 23 -page 25, line 23 page 26, line 6 -page 33, line 16 claims 1,3 -----	1-5
A	DE 195 43 368 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 22 May 1997 (1997-05-22) claims -----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2002

Date of mailing of the international search report

12/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12031

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9015830	A	27-12-1990	WO	9015830 A1		27-12-1990
DE 19543368	A	22-05-1997	DE	19543368 A1	22-05-1997	
			AT	185982 T	15-11-1999	
			CA	2235704 A1	29-05-1997	
			CN	1207690 A	10-02-1999	
			CZ	9801505 A3	11-11-1998	
			DE	59603516 D1	02-12-1999	
			DK	873188 T3	03-04-2000	
			WO	9718890 A1	29-05-1997	
			EP	0873188 A1	28-10-1998	
			ES	2139394 T3	01-02-2000	
			JP	2001503310 T	13-03-2001	
			TW	408137 B	11-10-2000	
			US	6143821 A	07-11-2000	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12031

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F2/04 C08F220/06 C08F220/56 C08F8/00 B01J19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90 15830 A (WEYERHAEUSER CO) 27. Dezember 1990 (1990-12-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 21, Zeile 23 -Seite 25, Zeile 23 Seite 26, Zeile 6 -Seite 33, Zeile 16 Ansprüche 1,3 ----	1-5
A	DE 195 43 368 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 22. Mai 1997 (1997-05-22) Ansprüche ----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. September 2002

12/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9015830	A	27-12-1990	WO	9015830 A1		27-12-1990
DE 19543368	A	22-05-1997	DE	19543368 A1		22-05-1997
			AT	185982 T		15-11-1999
			CA	2235704 A1		29-05-1997
			CN	1207690 A		10-02-1999
			CZ	9801505 A3		11-11-1998
			DE	59603516 D1		02-12-1999
			DK	873188 T3		03-04-2000
			WO	9718890 A1		29-05-1997
			EP	0873188 A1		28-10-1998
			ES	2139394 T3		01-02-2000
			JP	2001503310 T		13-03-2001
			TW	408137 B		11-10-2000
			US	6143821 A		07-11-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)